第27卷 第2期 2015年3月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.2 Mar. 2015

专题介绍

埋地钢质管道的外壁应力腐蚀开裂

胡亚博[1] 刘智勇[2] 董超芳[2]

1. 中石油管道沈阳龙昌管道检测中心 沈阳 110034;
2. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083

摘要:介绍了SCC裂纹的典型特点、形成条件、检测和预防方法。旨在引起对SCC裂纹的重视,加强在检测过程中对SCC裂纹的识别,为管道完整性管理中识别SCC高敏感区的工作提供理论依据。同时列举了一些控制SCC发生的方法。

关键词:埋地管道 外壁应力腐蚀开裂 SCC 完整性管理

中图分类号:TG172.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2015)02-0207-04

1 前言

20世纪40年代后,油气管道工业得到了迅速发展。20世纪60年代末,美国路易斯安那州一运行20 a的输气管道上第一次发现了应力腐蚀开裂(SCC),断裂类型为沿晶断裂,属高pH值SCC。自此,以美国、加拿大为主的世界各研究机构针对SCC发生的原因、影响因素等进行了大量研究。至20世纪70年代,关于高pH值SCC机理的研究已趋成熟。20世纪80年代,加拿大TransCanada公司所属管线上第一次出现穿晶型的SCC事故,加拿大国家能源局为此曾开展了两次听证会,在随后调查过程中形成了“加拿大应力腐蚀开裂调查报告”等经典文献。有数据报道[1],截止到1996年,美国输气管道失效事故中只有1.5%是由于SCC造成的。比例虽低,但SCC一旦发生,往往造成灾难性的后果。因此,国外的许多管道公司和研究机构在SCC方面还是投入了大量的人力物力。国内的许多腐蚀与防护研究人员在SCC研究方面也做了大量的研究工作,并积累了丰富的数据。

2 SCC的典型特征

SCC分为高pH值 (pH=9) SCC和近中性 (6<pH<8) SCC两种。宏观上,两种SCC裂纹具有共同的特点:管道外壁的微裂纹多以团簇形式出现,同一区域的微裂纹可达数百条;裂纹方向多为轴向,高pH值SCC裂纹多分支;微裂纹扩展联合后形成长裂纹,裂纹长度达到临界值后,管道发生失稳断裂。两种SCC裂纹的差别在于:高pH值SCC裂纹侧面往往没有腐蚀现象,而近中性pH值SCC裂纹侧面多腐蚀现象。图1所示为2013年加拿大NOVA公司在管道上发现的近中性SCC裂纹,裂纹萌生于MnS夹杂处,裂纹方向为轴向[2]。

含SCC裂纹管道的生命周期具有明显的“浴盆曲线”特征,如图2所示。从裂纹的萌生、稳定扩展到失稳扩展,可以分为4个典型阶段:阶段1:在剥离涂层下形成裂纹萌生所需的特定电解质环境。高pH值SCC裂纹的典型环境为高pH值的浓CO_3^{2-}/HCO_3^-溶液;近中性pH SCC裂纹的典型环境为近中性的稀CO_2溶液。阶段2:裂纹的萌生阶段。在应力

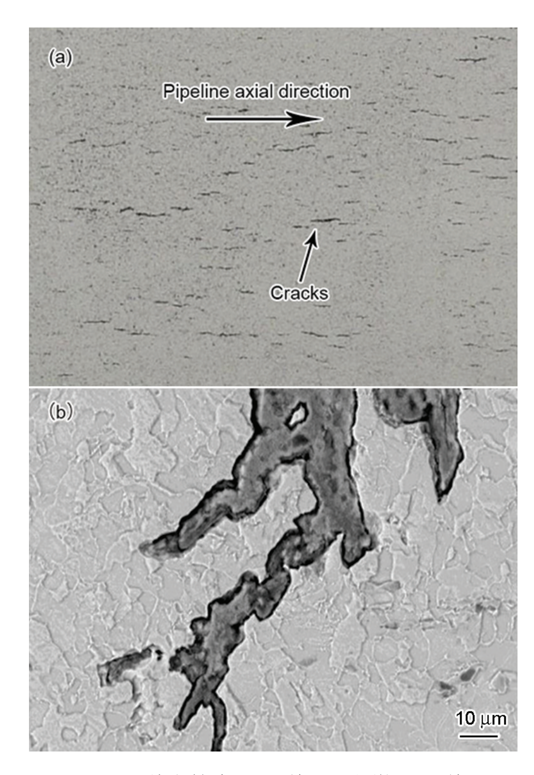


图1 SCC裂纹的宏观形貌 (a) 和微观形貌 (b)

定稿日期:2014-05-13

作者简介:胡亚博,男,1988年生,硕士,助理工程师

通讯作者:胡亚博,E-mail: gdsyhyb@petrochina.com.cn,研究方向为管道腐蚀控制及检测技术

DOI:10.11903/1002.6495.2014.118

和腐蚀环境的共同作用下，敏感管道的外表面会在短时间内集中形成团簇状的微裂纹；阶段3：裂纹的稳定扩展阶段。在应力和腐蚀环境的作用下，微裂纹不断萌生、扩展和联合。在该阶段，细长的裂纹更容易扩展和联合，对管道完整性的威胁也更大。轴向尺寸和周向尺寸接近的裂纹多处于静止的状态，不易扩展和联合。阶段4：裂纹的失稳扩展阶段。在应力和腐蚀环境的作用下，大裂纹相互联合。当裂纹尖端的应力强度因子超过材料的断裂韧性后，裂纹失稳扩展导致管道失效。

3 SCC的产生条件

SCC的发生需要同时满足敏感材料、拉应力和特征腐蚀环境等3个条件，缺一不可。确定SCC的产生条件，将有助于筛选SCC可能产生的敏感区域进行重点监测。

3.1 敏感材料

总结以往的SCC事故可以发现：在多种管径(114~1067 mm)、多种壁厚 (3~9 mm) 的不同等级钢材 (X35~X70) 上都发生过SCC。

加拿大国家能源管道协会曾资助的一个项目，研究了近中性SCC与材料之间的关系[3]。通过对大量失效管道的研究发现，SCC裂纹密集区域的残余应力、微观硬度和表面粗糙度，都和其他位置有明显的区别。SCC裂纹多萌生于管道的外表面，而且裂纹的萌生主要取决于工作应力与屈服应力的比值。因此，材料的屈服强度和表面状态是两个重要因素。管道屈服强度高，抵抗局部塑性变形的能力强，裂纹更不易萌生。管道表面存在氧化皮时，SCC敏感性增加；管道表面经过喷丸处理后，SCC敏感性降低。

材料组织的均匀性也会影响SCC裂纹的萌生。Surkov[4]的研究发现，非金属夹杂会明显影响SCC裂纹的萌生，前面提到的NOVA公司发现的SCC裂纹就是在MnS夹杂处形核长大的。Beavers等[5]针对TCPL公司运营管道的研究表明，在焊缝附近的热影响区内，晶粒粗大，更容易发生SCC。裂纹在焊缝热影响区的扩展速度也要比其他区域高30%。

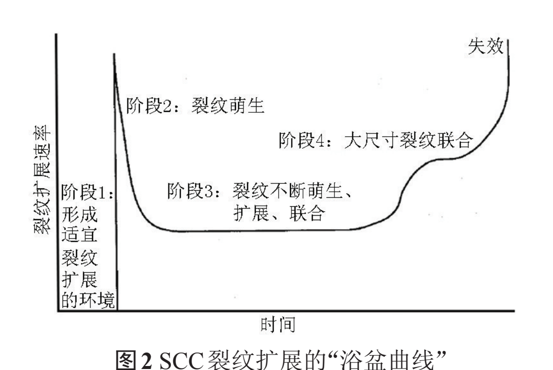


图2 SCC裂纹扩展的“浴盆曲线”

3.2 拉应力

管道SCC的应力来源包括：管线内压引起的周向应力、管线的局部弯曲或轴向拉伸所产生的次生应力、残余应力和应力集中等。影响SCC裂纹萌生和扩展的因素包括：应力大小和应力波动程度。

一般认为，存在一个应力的临界值σ_{th}，只有当应力超过σ_{th}时，SCC才会发生。而且随着应力水平的增加，裂纹由萌生到失效断裂的时间越短。以TCPL公司在1996年前发现的7例在役管道的SCC事故为例，内压产生的平均周向应力均大于管材屈服强度的70%。而且随着周向应力的增加，SCC裂纹明显增加：周向应力为75%的管材屈服强度时，每公里存在14处SCC裂纹的密集区；周向应力为67%的管材屈服强度时，每公里仅存在0.5处SCC裂纹的密集区。这7次SCC事故的平均应力水平为70%的管材屈服强度，平均裂纹扩展速度2×10^{-8} mm/s。

应力波动程度也会影响SCC裂纹的萌生和扩展，针对同一材料在同一介质中，当应力波动系数R=0.5时，SCC的临界应力σ_{th}值仅为屈服强度的69%；当应力波动系数R=0.85时，SCC的临界应力σ_{th}值为屈服强度的72%。

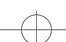
3.3 特征腐蚀环境

SCC多发生在剥离涂层下的特定腐蚀环境中。除单层FBE防腐层外，聚乙烯、聚氯乙烯胶带、煤焦油瓷漆和沥青类涂层下均发生过SCC。一方面是由于FBE涂层具有很好的电流透过性；另一方面可能是与FBE涂层目前实际的应用年限还比较短有关。截止目前为止，SCC的发生与土壤中化合物的种类、含量间并没有发现明确的对应关系。但在排水差、含厌氧细菌、土壤电阻率高(易于屏蔽阴保电流) 的地方SCC更易发生。表1给出了两种SCC的特征腐蚀环境。

两种SCC的特征腐蚀环境之间有明显的差别，但都是从管道周围实际的土壤环境发展演变而来的。近中性pH值SCC环境与周围土壤环境的差别

表1 两种SCC的特征腐蚀环境

高pH值SCC	近中性SCC
1. pH＞9；	1. 6＜pH＜8；
2. 浓的CO_3^{2-}/HCO_3^-溶液；	2. CO_2的稀溶液；
3. 敏感电位区间：	3. 敏感电位区间：
−0.67~−0.82 V_{CSE}；	−0.76~−0.79 V_{CSE}；
(随温度变化)	4. 对温度不敏感；
4. 对温度敏感；	



较小，由土壤中的CO_2溶解到剥离涂层下的土壤溶液中形成，剥离涂层对阴保电流的屏蔽作用将溶液的pH值维持在近中性范围内；高pH值SCC环境与周围土壤环境的差别较大，其形成机理主要包括阴极保护浓化和蒸发浓化两种。

加拿大NOVA研究中心针对剥离涂层下高pH值SCC环境的形成机理进行了研究，分析了特征腐蚀环境产生的过程[6]。

针对阴极保护浓化机理，在实验室采用图3的装置进行了模拟。采用两个电解池，电解池之间为现场取得的剥离涂层样品制成的渗透膜，对管道试片进行恒电流极化并测试模拟溶液成分和pH值的变化。阴极保护电流透过剥离涂层后，使管道一侧溶液的pH值升高，CO_2溶解到溶液中后形成浓CO_3^{2-}/HCO_3^-溶液。但实验得到的pH值比现场数据更偏碱性，研究者采用实际阴极保护水平的季节性差异进行了解释。夏季土壤干燥，能够到达管道表面的阴保电流变小。浓度差异导致离子扩散，剥离涂层下溶液的pH值变小，当降落到SCC的敏感区间范围内，就会发生SCC。因此，埋设在出现季节性干旱环境中的管道，更容易发生SCC。

针对蒸发浓化的机理主要采用计算机进行了模拟，气相中的CO_2浓度会影响溶液的pH值。尤其在管壁温度较高的位置，如压缩机下游16 km范围内，水分的蒸发导致溶液的浓化，也会通过下列反应使pH值升高。

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$$
$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

4 SCC敏感区域识别和裂纹检测

ASME B31.8S[7]和NACE标准[8]给出了一致的SCC敏感区域筛选原则。当下列条件同时满足时，该段管道即为SCC敏感区域。即管道工作应力大于60%的管材屈服强度；管道工作温度>38 ℃；管道位于压缩机下游20 km范围内；管道运行年限不少于10 a；以及管道外防腐层类型不是FBE防腐层。

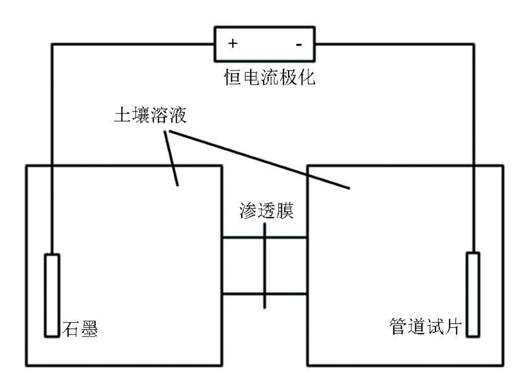


图3 阴极保护浓化机理的实验室模拟装置

SCC裂纹的检测主要有水静压实验、SCC直接评价 (SCCDA) 和内检测3种检测方法。

水静压实验需要停输进行，而且实验具有破坏性，发现的SCC裂纹扩展破坏后只能进行换管处理；NACE已经形成了SCCDA检测的标准四步法程序[8]，通过开挖能够实现对管壁的直观检测，但对开挖点的选择需要对各影响因素进行深入分析，选择不准确可能造成资源的浪费，目前可主要作为内检测结果的开挖验证手段使用；国外在裂纹的内检测方面做了大量工作，目前得到广泛应用的主要为超声波内检测器 (EMAT)。按照传感器类别，超声波内检测器可以分为3类[1]：piezoelectric传感器、电磁超声波传感器和激光耦合超声波传感器 (laser-coupled)。piezoelectric传感器在气线中使用时需要引入液体耦合剂，EMAT和激光耦合超声波传感器均不需要液体耦合剂，但激光耦合超声波传感器更容易受到管壁表面状态的影响。

5 SCC的预防

Parkins[9]从环境、应力和材料等3方面总结了控制管道SCC发生的措施。

5.1 环境方面

(1) 高pH SCC具有很高的温度敏感性，常发生在压缩机下游16 km范围内。可以考虑在管道上安装后压冷却器 (after cooler)，以降低工作温度；

(2) 在SCC易发生的敏感区域，阴保电位应采用−0.85 V_{CSE}准则，100 mV准则不适用。这里的阴保电位指的是消除IR降后的管壁电位，但实际如何准确测量剥离涂层下缝隙深处管壁的电位仍值得商榷；

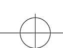
(3) 应优先选用阴保电流透过性好的涂层，对剥离涂层位置应加强监测。

(4) 实验室的研究已经证明，在底漆中加入缓蚀剂有利于抑制沿晶SCC。但受限于缓蚀剂的毒性，在工业上未得到推广应用。

5.2 应力方面

(1) 采用高于屈服强度的压力，定期 (管道运行20 a后每6 a进行一次) 进行水静压实验，能够有效降低SCC的发生几率。但是水静压实验昂贵、需停输、实验具有破坏性的特点限制了其应用。目前许多管道运营机构都在推进适用于裂纹检测的内检测技术的应用。

(2) 降低应力大小和应力波动都可以有效控制SCC的发生。对于新建管道，在设计时可以考虑在压缩机下游20 km范围内使用厚壁钢管。



5.3 材料方面

(1) 表面喷丸处理可以增加涂层对管道表面的粘结，还可以在管道表面形成压应力环境，抑制SCC的发生。

(2) 经过淬火回火处理的贝氏体组织比控制轧制的铁素体-珠光体组织具有更高的SCC抗力。随着冶金工业的发展，未来的管线钢不仅应具有高强度、高韧性，而且应具有高的穿晶SCC抗力。

6 结论

SCC的发生需要敏感材料、拉应力和特征环境三个条件同时具备，缺一不可；SCC事故发生率较低，一旦发生将造成灾难性的后果；在我国较早建设的油气管道上尚未发现外壁SCC导致的事故，但仍应引起足够的重视，加强SCC裂纹的检测和完整性管理工作。通过分析SCC发生的特征环境，筛选重点管段进行重点监测。

参考文献

[1] David L, Culbertson. Use of intelligent pigs to detect stress corrosion cracking in gas pipelines [A]. Corrosion/96 [C]. Houston, Texas: NACE, 1996, 35

[2] Xie J, Yazdanfar K, Ikeda K. Unusual corrosion and stress corrosion cracking on a pipeline [A]. Corrosion/2013 [C]. Houston, Texas: NACE, 2013, 2120

[3] Beavers J A, Johnson J T, Sutherby R L. Materials factors influencing the initiation of near-neutral pH SCC on underground pipelines [A]. 4th International Pipeline Conference Proceedings [C]. New York: ASME, 2000, 47

[4] Surkov Y P. Corrosion crack initiation in gas pipelines [J]. Phys. Met. Metall., 1994, 78(1): 102

[5] Beavers J A, Durr C L, Shademan S S. Mechanistic studies of near-neutral pH SCC on underground pipelines [A]. Proceedings of the 37th International Symposium on Materials for Resource Recovery and Transport [C]. Montreal: CIM, 1998, 51

[6] Jack T R, Erno B, Krist K, et al. Generation of near-neutral pH and high pH SCC environment on buried pipelines [A]. Corrosion/2000 [C]. Houston, Texas: NACE, 2000, 362

[7] ASME B31. 8S-2001, Managing system integrity of gas pipelines [S]

[8] NACE SP0204-2008, Stress corrosion cracking (SCC) direct assessment methodology [S]

[9] Parkins R N. A review of stress corrosion cracking of high pressure gas pipelines [A]. Corrosion/2000 [C]. Houston, Texas: NACE, 2000, 363

